

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55038358 A**

(43) Date of publication of application: 17 . 03 . 80

(51) Int. Cl.

A01N 59/00
A01N 25/00
A01N 25/10

(21) Application number: **53112860**

(22) Date of filing: 12 . 09 . 79

(71) Applicant: **NITTO ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **MORISHI YUTAKA**
SO ISAO

(54) ANTIBACTERIAL MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: An antibacterial material that is produced by making a macromolecular substance bear specific functional groups and fixing an antibacterial ions on the functional groups, thus being used in any form, expanded in application and having good durability for a long time.

CONSTITUTION: A macromolecular substance bearing 0.006W/2.4 milliequivalent/g of a functional group that

can form complex by the reaction with an antibacterial metal ion as hydroxamic acid group is reacted with the metal ion to contain 0.0006W/0.9 millimoles/g of the metal as silver to give said antibacterial material in the form of liquid or emulsion. The product can be used in any form and shows gradual antibacterial activity. For example, a functional group that can form complex is introduced into an ethylene polymer copolymer and the group is reacted with the antibacterial metal ion.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-38358

⑬ Int. Cl.³
A 01 N 59/00
25/00
25/10

識別記号

庁内整理番号
7731-4H
7132-4H
7132-4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 抗菌性材料

⑯ 特 願 昭53-112660

⑰ 出 願 昭53(1978)9月12日

⑱ 発 明 者 諸石裕

茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 宗伊佐雄

茨木市下穂積1丁目1番2号日
東電気工業株式会社内

⑳ 出 願 人 日東電気工業株式会社

茨木市下穂積1丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 難波国英 外1名

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

1. 発明の名称

抗菌性材料

2. 特許請求の範囲

(1) 抗菌性金属イオンとの反応で錯体を形成し得る官能基と、この官能基の一部もしくは全部と錯体を形成している前記の金属イオンとを含有する高分子物質を主体とした抗菌性材料。

3. 発明の詳細な説明

この発明は高分子物質に特定の官能基を含ませかつこの官能基との錯体の形成によつて抗菌性金属イオンを導入した抗菌性材料に関する。

銀イオン、銅イオン、亜鉛イオンなどが抗菌性を示すことは古くからよく知られており、これらの抗菌性金属イオンは、例えば硝酸銀などの如き塩の形で殺菌剤又は消毒剤として各種分野で広く用いられている。またこれらの抗菌性イオンをキレート化剤、たとえばクペロンに固定したものを土壌殺菌に利用することも行なわれている。しかしながらこれらの殺菌剤は溶液状かまたは粉末状

であるため取り扱いの面での不利があり、その用途も自ずと限られている。

この発明は、高分子物質に特定の官能基を含ませて、この官能基により抗菌性イオンを固定することにより、液状、エマルジョン、サスペンション、ペースト、粉末、粒状、シート、フィルムなどの単独の形態、あるいは不織布、プラスチックフィルムなどの担持体に担持させた形態での使用を可能にしてその用途を拡大し、かつ長期持続性に優れた徐放性の抗菌性材料を提供しようとするものである。

すなわちこの発明は抗菌性金属イオンとの反応で錯体を形成し得る官能基と、この官能基の一部もしくは全部と錯体を形成している前記の金属イオンとを含有する高分子物質を主体とした抗菌性材料に係るものである。

この発明で用いる有用な抗菌性金属イオンとしては、銀イオン、銅イオン、亜鉛イオンなどが挙げられる。なかでも銀イオンは優れた抗菌作用を有するのでとくに好ましく用いられる。

この金属イオンと反応して錯体を形成し得る官能基としては、イミノカルボン酸基、ポリイミン基、シッフ塩基、ヒドロキسام酸基、オキシム基、リン酸基、β-ジケトン基、メラミン基、ヒドラジド基などが挙げられ、このうち金属イオンとの反応が容易でかつ反応後に極めて有効な抗菌力を発揮する官能基はヒドロキسام酸基、メラミン基、ヒドラジド基、リン酸基などである。

この発明の抗菌性材料は、種々の方法でつくることができるが、代表的には錯体形成能を有する官能基を導入した高分子物質を調製した後に抗菌性金属イオンを反応させる第一の方法と、上記の高分子物質を調製する過程において抗菌性金属イオンを導入させる第二の方法とがある。

第一の方法において、高分子物質中に錯体形成能を有する官能基を導入する代表的な手段としては以下の二つの手段A、Bがある。Aの手段は抗菌性材料の用途目的に応じて適宜の高分子素材、たとえばエチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エ

(3)

また錯体形成能を有する官能基を持つた単量体から重合度5~100のオリゴマーを形成した後、抗菌性金属イオンを導入し、これを種々の架橋剤、たとえばポリイソシアネート化合物、過酸化物、アジリジン化合物などで架橋させて高分子量化させる方法などもある。

なおこれら第一および第二の方法以外に、錯体形成能を有する官能基を持たない高分子物質に、錯体形成能を有する官能基を持つた化合物と抗菌性金属イオンとを同時に反応させて上記の官能基と金属イオンとを一段階で導入させる方法などを採用してもよい。

このような各種の方法で製造できるこの発明の抗菌性材料は、錯体形成能を有する官能基と、この官能基の一部もしくは全部と錯体を形成している抗菌性金属イオンとを含む高分子物質からなるものであるが、これをフィルムなどの成型品にするまでの任意の段階で使用目的に応じた種々の添加剤を配合することもできる。

この発明の効果を充分に発揮させるためには、

ステル、ステレンおよびその誘導体、ブタジエン、アクリルアミドおよびその誘導体、アリルプロピルエーテルなどのアリル化合物、ビニルエーテルなどの重合体ないし共重合体を選び、これに錯体形成能を有する官能基を分子内に含有するかもしくは上記の官能基を反応によつて形成し得る試剤、たとえばメラミン化合物、ヒドラジンなどを反応させることからなる。

またBの手段としては錯体形成能を有する官能基を持つた単量体の一種以上を使用してこれを重合ないし共重合させるかあるいはこれらの単量体と共重合可能な他の単量体、たとえばAの手段において列挙したような単量体とを共重合させる方法である。

次に第二の方法に付き詳述すると、この方法にはたとえば錯体形成能を有する官能基を持つた単量体に予め抗菌性金属イオンを接触させて上記の官能基と金属イオンとにより錯体を形成した単量体を調製し、これを第一の方法におけるBの手段と同様にして重合ないし共重合させる方法があり、

(4)

抗菌性材料中の官能基含量および抗菌性金属イオン含量としては、錯体形成能を有する官能基含量で0.008~2.4ミリ当量/9ポリマー、好ましくは0.08~0.8ミリ当量/9ポリマーであり、抗菌性金属イオン含量で0.0009~0.9ミリモル/9ポリマー、好ましくは0.0045~0.45ミリモル/9ポリマーである。

次にこの発明の抗菌性材料がいつに優れたものであるかを示すために、後記実施例1~4で得られた抗菌性フィルムを使用した以下の試験結果に付き説明する。

1. 抗菌性の評価：ディスク法による抗菌力テスト

被検菌：バチルス スブチリス

(*Bacillus subtilis*)

スタフィロコッカス ゴールデウス

(*Staphylococcus aureus*)

エッシエリヒア コリ

(*Escherichia coli*)

シユードモナス コスリノ

(*Pseudomonas aeruginosa*)

カンジダ アルビカンス

(*Candida albicans*)

アスペルギルス ニガー

(*Aspergillus niger*)

ケトミウム グラボスム

(*Chaetomium glabosum*)

クラドスポリウム レジネエ

(*Cladosporium resinae*)

ペニシリウム シトリナム

(*Penicillium citrinum*)

トリコデルマ sp.

(*Trichoderma* sp.)

上記被検菌のうち、細菌類については肉エキスを寒天培地に10⁶~10⁸個の菌体を分散し平板とし、その上に試験フィルムをおき37℃で一昼夜培養後、阻止帯形成の有無を観察した。

一方、真菌類についてはポテト―蔗糖寒天培地を用い、約10⁶個の孢子を培地に分散して平板とし、その上に試験フィルムをのせ、30℃で一

(7)

を各試験フィルムにのせ、30℃にて保存した。24時間後にサンプリング、稀釈し、Sabouraud培地に分散させ平板とした。これを30℃で24時間培養後、生存菌体数を測定して死滅率を求めたところ、実施例1~4のすべての試験フィルムにおいて99%死滅していることが判つた。

III. 抗菌力の持続性

被検菌としてクラドスポリウム レジネエ (*Cladosporium resinae*)を用い、5cm×5cmの試験フィルムを1回あたり5ℓの水で繰り返し洗浄し、抗菌力が失われるまでの洗浄回数で持続性を評価した。その結果を第2表に示す。

なお、比較のために抗菌剤を錯体形成能を有する官能基で固定せずに単にブレンドしただけの後記比較例に係る抗菌性フィルムについても同様の試験を行なつた。その結果を第2表に併記する。

生体数 (個)	第 2 表				
	0	100	200	560	720
実施例(1~4)	○	○	○	○	○
比較例	○	×	×	×	×

特開 昭55-33358(3)

週間培養後、阻止帯形成の有無を観察した。

上記テストの結果を第1表に示す。

第 1 表

被 検 菌	抗 菌 力 (実施例1~4)
<i>Bacillus subtilis</i>	○
<i>Staphylococcus aureus</i>	○
<i>Escherichia coli</i>	○
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	○
<i>Candida albicans</i>	○
<i>Aspergillus niger</i>	○
<i>Chaetomium glabosum</i>	○
<i>Cladosporium resinae</i>	○
<i>Penicillium citrinum</i>	○
<i>Trichoderma</i> sp.	○

○：阻止帯が形成された

II. フィルム上の菌の死滅率

アスペルギルス フラブス (*Aspergillus flavus*)の孢子懸濁液(0.005%ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ)0.1ml(10⁶~10⁸個)

(8)

○：ディスク法にて阻止帯が形成された

×：ディスク法にて阻止帯が形成されなかつた

上記の結果からも明らかのように、この発明の抗菌性材料は細菌類、真菌類のいずれに対しても優れた抗菌性を示し、フィルム上で菌を死滅させる力も大きく、また抗菌力の持続性においても非常に優れたものである。

このような効果を有するこの発明の抗菌性材料は、記述してきたことから理解できるように、粉末、エマルジョン、サスペンション、粉末、粒状、シートまたはフィルム、成形物、多孔性凝固物(多孔性フィルムを含む)、繊維などの単独の形態で、あるいは不織布、発泡シート、紙、プラスチックフィルム、無機質板などの担持体と組み合わせた形態でも使用可能であり、この利点を生かした各種用途、例えば、船舶用塗料、建築用塗料などの各種被覆用組成物、包装材料、イオン交換材、透析膜、パルプスラリーのスライム防止用添加剤、包装材料、エアーフィルター、塩紙、歯肉用ベッドカバー、シート、無菌包装などである。

ス、押入れ、食器棚などの下敷きシートなどに広く用いることができる。

次に実施例によりこの発明を更に詳細に説明するが、この発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記実施例において部及び多とあるは、それぞれ重量部及び重量多を意味する。

実施例 1

スチレン 40 多、アクリル酸メチル 40 多、アクリル酸 5 多及びメタクリル酸メチル 15 多からなる単量体混合物 100 部を、過硫酸アンモニウム 0.5 多と乳化剤（ノイゲン EA160、第一工業製薬社製）5 多を含む水溶液 150 部に分散させ、 N_2 雰囲気中で攪拌しながら $70^\circ C$ で重合を開始し、約 $75^\circ C$ に 5 時間維持して重合を完了させた。重合終了後、戸過によりエマルジョン中に含まれる若干の凝固物を除去し、ほぼ均一な粒度のエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンは不揮発性固形分が 4.0 多で粒子の平均粒径は 0.08μ であった。このエマルジョンをガラス板上に流延した後、直ちに 5

00

フィルター等に用いることができる

実施例 2

メタクリル酸メチル 40 多、アクリル酸メチル 40 多、アクリル酸エチル 20 多からなる単量体混合物 100 部をトルエン 200 部中に溶解させ、4-4'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5 多を加え、 $70^\circ C$ 、 N_2 雰囲気中で 7 時間重合させてポリマー溶液を得た。このポリマー溶液をヘキサンで沈殿させ、乾燥した。このポリマー 50 g をベンゼン 400 ml に溶解させ、その溶液に $NH_4OH \cdot HCl$ を 3.6 g 添加し、さらに 2.8 多 CH_3ONa -メタノール溶液を添加し、1 週間放置した。その後再沈殿することにより、ヒドロキسام酸を導入したポリマーを得た。ヒドロキسام酸量は 1.74 ミリモル/g であった。

このポリマーのアセトン溶液をポリエステルフィルム上に流延し、 $70^\circ C$ で 3 分間乾燥させて均一なフィルムを得た。得られたフィルムを 5 多 $AgNO_3$ 水溶液中に 20 分間浸漬した後、充分水洗し、乾燥することにより、 Ag^+ イオンをヒドロ

特開 255-38358(4)

キسام酸を溶解してなる媒体（水：メチルエチルケトン = 7 : 3）に約 5 分間浸漬して粒子の一部が融着した多孔性凝固物とした。この凝固物を純水中に浸漬して、吸収された上記媒体を平衡状態になるまで水で置換した。次いで、凝固物をガラス板より剥離し、水洗、乾燥した。

この多孔性凝固物を 6.0 多の抱水ヒドラジン中に浸漬し、 $70^\circ C$ で 4 時間処理することにより、ポリマーのアクリル酸メチル構造部分をアクリル酸ヒドラジドに変化させ、水洗後乾燥した。ヒドラジド化度は 2.19 ミリモル/g であった。

このヒドラジド基を有する多孔性凝固物を 5 多 $AgNO_3$ 水溶液中に 20 分間浸漬した後、充分水洗し、乾燥することにより、 Ag^+ イオンをヒドラジド基により固定した抗菌性多孔フィルムを得た。

このフィルムについて前述の如き各評価試験を行なつたところ、各種菌類に対して優れた抗菌力を示し、また持続性も沸騰水中で 6 ヶ月以上であった。この種の多孔性フィルムは、そのまま或いは不織布等で補強して有菌水のろ過材、エアーフ

02

キسام酸基に固定した抗菌性フィルムを得た。

実施例 3

メタクリル酸メチル 4.5 多、アクリル酸エチル 5.0 多、3-クロロ-2-アジドホスフォキシプロピルメタクリレート 5 多からなる単量体混合物を実施例 1 と同様の方法にて乳化重合し、平均粒径 0.13μ 、不揮発性固形分 4.5 多のエマルジョンを得た。

このエマルジョンをポリエステルフィルム上に流延し、 $100^\circ C$ で 3 分間乾燥させて均一なフィルムを得た。得られたフィルムを 5 多 $AgNO_3$ 水溶液中に 20 分間浸漬した後、充分水洗し、乾燥することにより、 Ag^+ イオンをリン酸基に固定した抗菌性フィルムを得た。

実施例 4

スチレン 20 多、アクリル酸エチル 7.5 多、ヒドロキシエチルメタクリレート 5 多からなる単量体混合物を実施例 1 と同様の方法にて乳化重合し、平均粒径 0.15μ 、不揮発性固形分 4.4 多のエマルジョンを得た。このエマルジョンにトリメチロ

ールメラミンの80多水溶液を7部、10多 AgNO_3 水溶液を4部加えた後、ポリエステルフィルム上に流延し、145°Cで3分間反応させて、均一なフィルムを得た。このフィルムは、メラミンに Ag^+ イオンが固定されており、前記したように各種菌類に対して優れた抗菌力を示し、持続性にも優れていた。

比較例

スチレン50多、アクリル酸エチル49多、ジビニルベンゼン1多からなる単量体混合物を実施例1と同様の方法で乳化重合して平均粒径0.22 μ 、不揮発性固形分44多のエマルジョンを得た。

このエマルジョン100部に10多 AgNO_3 水溶液4部を加えたのち、ポリエステルフィルム上に流延し、145°Cで3分間乾燥して均一なフィルムを得た。

得られたフィルムは抗菌剤をブレンドしただけのものであり、このフィルムについて抗菌力の持続性の試験を行なった結果は本文記載の通り、水洗によつて比較的容易に抗菌力が消失することが

特許出願人 日東電気工業株式会社
代理人 弁理士 難波 国 英
代理人 弁理士 弥 直 元 邦 夫